

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2002-343573

(43)Date of publication of application : 29.11.2002

(51)Int.Cl.

H05B 33/22
H05B 33/10
H05B 33/14
H05B 33/26

(21)Application number : 2002-132910

(71)Applicant : EASTMAN KODAK CO

(22)Date of filing : 08.05.2002

(72)Inventor : RAYCHAUDHURI PRANAB
KUMAR
MADATHIL JOSEPH KURU

(30)Priority

Priority number : 2001 852956 Priority date : 10.05.2001 Priority country : US

(54) ORGANIC LIGHT-EMITTING DIODE DEVICE AND ITS MANUFACTURING METHOD

(57)Abstract:



PROBLEM TO BE SOLVED: To provide an organic light-emitting diode device that has a high displaying contrast.

SOLUTION: This is an organic light-emitting diode device having a high contrast that comprises (a) a transparent substrate, (b) an anode made of a transparent conductive material that is provided on the substrate, (c) an luminous layer containing an electroluminescent material that is provided on the anode, (d) a low-absorption ultra-thin electron injected layer that is provided on the luminous layer, (e) an intermediate layer containing a semimetal, metal, alloy or an intermetallic compound that is provided on the low-absorption ultra- thin electron injected layer, and (f) a reflective material layer that is provided on the intermediate layer, and (g) has chosen the thickness of the intermediate layer in such a manner as to make the contrast high.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

27.04.2005

[Date of sending the examiner's decision of

rejection]

[Kind of final disposal of application other than
the examiner's decision of rejection or
application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's
decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's
decision of rejection]

[Date of extinction of right]

* NOTICES *

JPO and INPIT are not responsible for any
damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. **** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

CLAIMS

[Claim(s)]

[Claim 1] (a) A transparence substrate and (b) The anode made with the transparent conductive ingredient prepared on this substrate, (c) The luminous layer containing the electroluminescence ingredient prepared on this anode, (d) The low absorptivity ultra-thin electronic injection layer formed on this luminous layer, and (e) With the interlayer containing the semimetal and the metal which were prepared on this low absorptivity ultra-thin electronic injection layer, an alloy, or an intermetallic compound (f) It changes including the reflexivity ingredient layer prepared on this interlayer, and is (g). Organic high light emitting diode device of the contrast characterized by selecting this interlayer's thickness so that contrast may become high.

[Claim 2] (a) A transparence substrate and (b) The anode made with the transparent conductive ingredient prepared on this substrate, (c) The hole injection layer and electron hole transporting bed which were prepared on this anode, and (d) The luminous layer containing

the electroluminescence ingredient prepared on this electron hole transporting bed, (e) The electron transport layer prepared on this luminous layer, and (f) The low absorptivity ultra-thin electronic injection layer formed on this electron transport layer, (g) With the interlayer containing the semimetal and the metal which were prepared on this low absorptivity ultra-thin electronic injection layer, an alloy, or an intermetallic compound (h) It changes including the reflexivity ingredient layer prepared on this interlayer, and is (i). Organic high light emitting diode device of the contrast characterized by selecting this interlayer's thickness so that contrast may become high.

[Claim 3] (a) A transparence substrate and (b) The anode made with the transparent conductive ingredient prepared on this substrate, (c) The hole injection layer and electron hole transporting bed which were prepared on this anode, and (d) The luminous layer containing the electroluminescence ingredient prepared on this electron hole transporting bed, (e) The electron transport layer prepared on this luminous layer, and (f) With the interlayer containing the semimetal and the metal which were prepared on this electron transport layer, an alloy, or an intermetallic compound (g) It changes including the reflexivity ingredient layer prepared on this interlayer, and is (h). The electron injectional dopant which fully moves in order to offer electron injection relation between this reflexivity ingredient layer and this luminous layer is doped in this reflexivity ingredient layer. And the organic high light emitting diode device of the contrast characterized by selecting this interlayer's thickness so that contrast may become high.

[Claim 4] (a) The process which offers the reflecting layer which kept a transparence substrate and spacing and was put in order, (b) The process and (c) which prepare the anode made with the transparent conductive ingredient on this substrate The process and (d) which prepare the luminous layer containing an electroluminescence ingredient on this anode Between this reflecting layer and this luminous layer It is (e) to the process and list which prepare the interlayer containing semimetal, a metal, an alloy, or an intermetallic compound. By making an ultra-thin electronic injection layer deposit between this interlayer and this luminous layer Or by offering the dopant containing the alkali metal or alkaline earth metal which fully moves in order to offer electron injection relation between this reflecting layer and this luminous layer in this reflecting layer The manufacture approach of the organic high light emitting diode device of the contrast characterized by changing including the process which offers the electron injection nature to this luminous layer.

[Translation done.]

* NOTICES *

JPO and INPIT are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. **** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

DETAILED DESCRIPTION

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Field of the Invention] This invention relates to the manufacture approach of the organic high light emitting diode device of contrast, and such a device.

[0002]

[Description of the Prior Art] Although the organic electroluminescence (OEL) device is known also as an organic light emitting diode (OLED) device, it is useful in a flat panel form display application. When it can design so that the high red, green, and blue of brightness effectiveness may be obtained, driver voltage has the charm of this luminescence equipment in about 2-3 volts and a point low observable from a slanting include angle. Such a unique attribute originates in the basic OLED structure which considers as a configuration the multilayer stack which put the thin film of a low-molecular organic material between the hole injection layer and the electronic injection layer. Such structure is indicated by Tang's and others U.S. Pat. No. 4,769,292 and 4,885,211. The most common electroluminescence (EL) medium considers the two-layer structure of the electron hole transporting bed (HTL) which generally has the thickness of 20 - 30 nm extent, respectively, and a luminescence/electron transport layer (EML/ETL) as a configuration. An anode, i.e., the electrode for hole injections, is usually translucency indium stannic acid ghost (ITO) glass, and it works also as a substrate of OLED. The low metal layer of a work function is selected by the cathode of the device concerned, i.e., an electronic notes necessary electrode. The device concerned emits the light according to the potential difference impressed by carrying out the diameter of the EL medium. This light is emitted towards all directions. Among those, it is reflected and the part which hit the cathode front face is turned in the direction of an anode. For this reason, the luminous intensity which passes ITO glass increases. Thus, since the brightness of luminescence is promoted, a cathode with high reflective power is desirable. However, a high reflexivity cathode carries out the considerable-amount echo of the ambient light by which close comes to the device concerned through ITO glass simultaneously. When lighting level is high, the reflected ambient light may overwhelm EL luminescence and it may seem that luminescence is

falling seemingly. Luminescence fades in an observer and it is visible to him. How for it to be visible the more, the more surrounding lighting becomes bright fades further, and the contrast on vision falls. In many applications, it is especially common in the outdoors or the bright interior of a room of lighting for the contrast on vision to be more important than luminescence reinforcement. In many applications, it is required that a display can be easily seen but [a little] under [various / with the sunlight from a pitch-black situation to / various / a dazzling situation] ambient conditions. One of the approaches of raising visual contrast is the approach of suppressing the echo from a cathode.

[0003] The approach of using a polarizer, especially a circular polarization of light child at the outside surface of a transparence substrate is one of those [**** / things / as an approach] which stop a glare. However, this approach will need the joint process of the addition which does not suit an OLED manufacture process, and will cause the increase of considerable cost. Furthermore, a polarizer will reduce luminescence reinforcement remarkably.

[0004] According to the option which Luxell Technologies (Journal of Military and Aerospace Electronics, Vol.9, No.6, and June 1998) indicated, the inorganic luminescence (EL) display on which the glare was stopped and the ease of reading under sunlight has been improved is obtained. The interference structure optically adjusted between back plates and phosphorescence ingredients with the gloss of EL stack is put. This interference structure is named "the daylight ***** black layer (sunshine legible black layer)", and consists of the vacuum evaporatio no layer of an absorptivity dielectric. The display of 14% of reflection factors was obtained by this technique.

[0005] There is an option which prepares and uses n mold oxygen-deficiency semi-conductor layer of ZnO 1-x on an ultra-thin LiF/aluminum bilayer form cathode as an interference adjustment layer. The structures of the device concerned are ITO/NPB/Alq/LiF/aluminum/85nm ZnO1-x/aluminum. This device is also substantially pressed down for reflective power from the standard device.

[0006] A reflex-inhibition ingredient must make thickness of an interference adjustment layer the thing of 100 nm extent in many cases, in order to stop reflective power as much as possible. In order to manufacture the such type structure, vacuum evaporatio no time amount must be extended inevitably. Moreover, in order to prepare so that the optical property can reproduce an interference adjustment layer and it can predict, it is also clear that the vacuum evaporatio no variable of these types of ingredient must be controlled strictly. Furthermore, these devices may lack in the stability over a long period of time potentially. Thermodynamic data have suggested possibility that aluminum will return ZnO 1-x. aluminum 2O3 which is easy to form by the ZnO1-x/aluminum interface concerned may worsen the operating voltage of a device. No data about the stability of these devices are reported.

[0007] Renault et al (O.Renault, O.V.Salata, M M.Chells, P.J.Dobson, V.Christou [Thin Solid

Films 379 (2000) 195-198]) has indicated the low reflective power multilayer cathode in which a chance that the contrast of OLED will be improved is shown. The structure of the device concerned includes a light absorption carbon thin film between a translucent electron injection Mg thin layer and aluminum upper layer. The reflection factor of a low reflective power cathode was 58% in 550 nm. The reflection factor which the standard cathode which consists of aluminum:Mg (10:1) shows was -100% in 550 nm. There was almost no difference in the current and the voltage characteristic of these two sorts of devices. Contrast is influenced by luminescence reinforcement and perimeter lighting, although it is required to reduce reflective power in order to improve contrast. EL values on the strength in 22V to which the standard device and the low reflective power device are reported are 130 cd/m² and 68 cd/m², respectively. When the reflective power value and brightness value which are reported are used according to the definition of their contrast, buildup of the contrast which exceeds the contrast of a standard device from the low reflective power device concerned must have been expected at all.

[0008]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] Therefore, the object of this invention is by having suppressed the echo from a reflecting layer to offer the new OLED device which raised the contrast of a display. By having suppressed the echo from a reflecting layer, another object of this invention is the advanced OLED device which raised the contrast of a display, and is to offer what employed the interlayer as the device structure concerned.

[0009] By having suppressed the echo from a reflecting layer, another object of this invention is the advanced OLED device which raised the contrast of a display, and is to offer what adopted semimetal, a metal, intermetallic compounds, or these alloys as the interlayer ingredient concerned. By having suppressed the echo from a reflecting layer, another object of this invention is the advanced OLED device which raised the contrast of a display, and is for the interlayer concerned to offer a very thin thing.

[0010]

[Means for Solving the Problem] The above-mentioned object is (a). A transparence substrate and (b) The anode made with the transparent conductive ingredient prepared on this substrate, (c) The luminous layer containing the electroluminescence ingredient prepared on this anode, (d) The low absorptivity ultra-thin electronic injection layer formed on this luminous layer, and (e) With the interlayer containing the semimetal and the metal which were prepared on this low absorptivity ultra-thin electronic injection layer, an alloy, or an intermetallic compound (f) It changes including the reflexivity ingredient layer prepared on this interlayer, and is (g). It is attained by the organic high light emitting diode (OLED) device of the contrast characterized by selecting this interlayer's thickness so that contrast may become high.

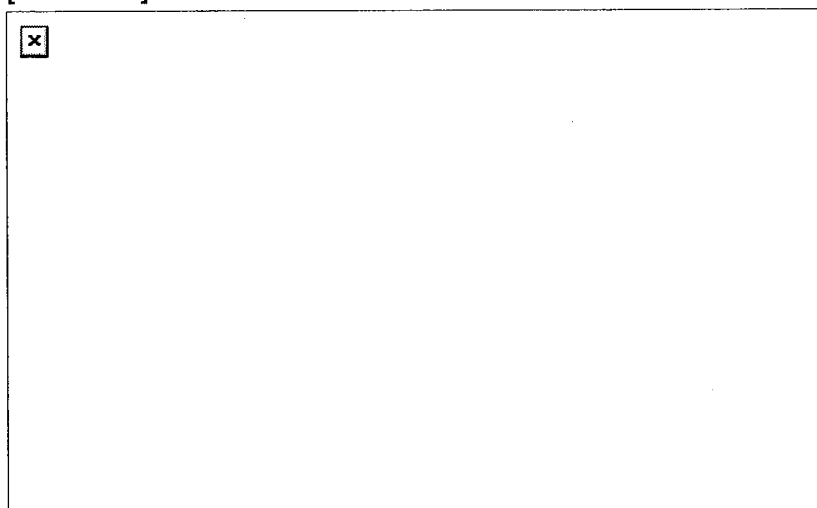
[0011] The further above-mentioned object is (a). A transparence substrate and (b) The anode

made with the transparent conductive ingredient prepared on this substrate, (c) The luminous layer containing the electroluminescence ingredient prepared on this anode, (d) With the interlayer containing the semimetal and the metal which were prepared on this luminous layer, an alloy, or an intermetallic compound (e) It changes including the reflexivity ingredient layer prepared on this interlayer, and is (f). The electron injectional dopant which fully moves in order to offer electron injection relation between this reflexivity ingredient layer and this luminous layer is doped in this reflexivity ingredient layer. And it is attained by the high OLED device of the contrast characterized by selecting this interlayer's thickness so that contrast may become high.

[0012]

[Embodiment of the Invention] In the following explanation, in order to show the various layer names and operating characteristic of an organic light emitting diode device, an acronym is used. An acronym is listed to a table 1 for reference.

[A table 1]



[0013] Drawing 1 is referred to here. The OLED device 100 by this invention changes including the transparence substrate 101, the transparence anode 102, a hole injection layer (HIL) 103, the electron hole transporting bed (HTL) 104, a luminous layer (EML) 105, an electron transport layer (ETL) 106, an interlayer (IL) 108, and reflecting layer 109a or 109b. As for an interlayer 108, it is desirable that the semi-conductor metal prepared on the low absorptivity ultra-thin electronic injection layer, a metal, an alloy, or an intermetallic compound is included. This interlayer's thickness is selected so that contrast may become high. In the mode of drawing 1 (a), the electronic injection layer 107 (a cathode layer is called hereafter) is formed on the ETL layer. In the mode of drawing 1 (b), the electron injection element which is spread in reflecting layer 109b to the front face of ETL, and pours an electron into it is contained. About the mode of drawing 1 (a), it was specified that it is desirable that within the limits of 0.2 - 10 nm has ultra-thin thickness as for the cathode layer concerned. On the occasion of

actuation, the reflecting layer and anode which are electrically connected to the cathode layer are connected to a power source 110 with a conductor 111, and an OLED device produces luminescence, i.e., electroluminescence, by passing a current to these organic layers. This electroluminescence is observable from a substrate side. Depending on the amount of currents which passes through the inside of the OLED device 100 as a result, it will depend for the reinforcement of electroluminescence on the charge impregnation property of a contact electrode at the brightness and the electrical property of the organic layer concerned, and a list.

[0014] Hereafter, the presentation and function of various layers which constitute an OLED device are explained. A substrate 101 can contain glass, a ceramic, or plastics. Since an elevated-temperature process is not needed for manufacture of an OLED device, if the processing temperature of about 100 degrees C can be borne, with any substrates, it becomes useful and almost all heat-resistant plastics is included by this. As a gestalt of a substrate, a hard plate, a flexibility sheet object, or a curvilinear solid is possible. The base material possessing the electronic back plane containing an electronic address switch component, for example, active mold substrate **, may be included by the substrate 101. As an example of such an active mold substrate, a substrate with an elevated-temperature polish recon thin film transistor, a substrate with a low-temperature polish recon thin film transistor, a substrate with an amorphous silicon transistor, or the substrate with a thin film transistor of arbitration is mentioned. If it is this contractor, it can recognize about the object for the addresses of an OLED device, and other circuit elements for actuation.

[0015] An anode 102 offers the function to inject an electron hole into the organic layer concerned, when forward potential is impressed to OLED by relation with a cathode layer. For example, forming in U.S. Pat. No. 4,720,432 the anode in which the indium stannic acid ghost (ITO) was excellent since the work function was comparatively high is shown. Since the ITO thin film itself is transparent, ITO coat glass serves as a base material which was excellent for manufacture of an OLED device. As other suitable anode ingredients, the thin film of alloy ** of the high metal of a work function, for example, Au(s), Pt(s), and Pd, and these metals is mentioned.

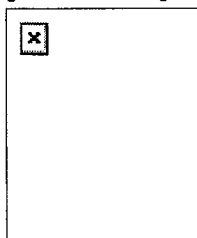
[0016] A hole injection layer (HIL) 103 offers the function which raises the hole-injection effectiveness from an anode to an organic layer. For example, the compound of a PORUFORIN system or a phthalocyanine system is useful as a hole injection layer to U.S. Pat. No. 4,885,211, and it is indicated that brightness effectiveness and stability of operation improve. CF_x (0 < x ≤ 2) which is the fluorination polymer vapor-deposited with plasma vacuum deposition as other suitable HIL ingredients is mentioned. About the method of preparation and the property of CF_x, it is indicated by the United States patent application 09th of Hung and others common to an assignee / No. 186,538 [the name "the organic electroluminescence

device (Organic Electroluminescent Device With a Non-Conductive Fluorocarbon Polymer) containing a non-conductive fluorocarbon system polymer" of filing-date-of-application 11 month 5 day; invention], and the disclosure matter concerned is used as some of these descriptions.

[0017] The electron hole transporting bed (HTL) 104 offers the function to convey an electron hole to a luminous layer (EML) 105. Various kinds of aromatic amines which are indicated by U.S. Pat. No. 4,720,432 common to an assignee are contained in an HTL ingredient. The tetra-arylamines of a bottom type (I) are mentioned as an HTL ingredient of a suitable class.

[0018]

[Formula 1]



[0019] Ar, Ar1, Ar2, and Ar3 are respectively chosen from a phenyl part, a biphenyl part, and a naphthyl part independently among a top type, L is a divalent naphthalene part or dn, d is a phenylene part, and n is the integer of 1-4, and at least one of Ar, Ar1, Ar2, and the Ar3 is a naphthyl part.

[0020] The example of useful selected aromatic series (fused aromatic ring is contained) tertiary amine is as follows.

4 and 4'-screw [N- A (1-naphthyl)-N-phenylamino] biphenyl 4 4"-screw [N- (NPB) (1-naphthyl)-N-phenylamino]-p-terphenyl 4 and - bis[N-(2-naphthyl)-N-phenylamino] biphenyl 1 and 4 '5-bis [N-(1-naphthyl)-N-phenylamino] naphthalene 4 and 4'-screw [N- The (2-pyrenyl)-N-phenylamino] biphenyl 4, the - bis[N-(2-peri RENIRU)-N-phenylamino] biphenyl 2, 6-bis(G p-tolylamino) naphthalene 2, 4' bis[6-] [G (1-naphthyl) amino] naphthalene [0021] Drawing 1 (a) and the luminous layer 105 of (b) offer the function which emits light as a result which an electron hole and an electron recombine within this layer. The suitable embodiment of a luminous layer dopes one or more sorts of fluorochromes into a host ingredient. If this host-dopant presentation is adopted, an efficient OLED device can be built. In reflecting layer 109b, in order to offer electron injection relation between reflecting layer 109b and a luminous layer 105, the electron injectional dopant which fully moves must be doped. This interlayer's thickness is selected so that contrast may become high. Although to dope to reflecting layer 109a is not required, either, it is possible. It can adjust by using simultaneously two or more fluorochromes from which luminescence wavelength differs the color of EL device in a common host ingredient. The dopant plan for the OLED device which uses Alq for Tang's and

others U.S. Pat. No. 4,769,292 common to an assignee as a host ingredient is considerably indicated by the detail. A luminous layer can contain the ingredient doped [green luminescence], the ingredient doped [blue luminescence], or the ingredient doped [red luminescence] as indicated by Tang's and others U.S. Pat. No. 4,769,292.

[0022] A group of eight-quinolinol metal chelate compound is contained in a suitable host ingredient. The chelation metals in that case are aluminum, Mg, Li, and Zn. As another group of a suitable host ingredient, 9 which is indicated by Shi's and others U.S. Pat. No. 5,935,721, 10-dinaphthyl anthracene, 9, 10-JIAN tolyl anthracene and the alkylation mold 9, and an anthracene derivative like 10-dinaphthyl anthracene are mentioned.

[0023] The coloring matter of fluorescence and phosphorescence and most pigments are included by the dopant ingredient. A dicyanomethylene pyran like the coumarins like the coumarin 6 which is indicated by Tang's and others U.S. Pat. No. 4,769,292 and Chen's and others U.S. Pat. No. 6,020,078 as a suitable dopant ingredient, and 4-dicyanomethylene-4H pyran etc. is mentioned.

[0024] The electron transport layer 106 of drawing 1 (a) offers the function to convey the electron poured in from the cathode layer 107 to a luminous layer 105. As a useful ingredient, Alq and bends azole which are indicated by Shi's and others U.S. Pat. No. 5,645,948 are mentioned.

[0025] The cathode layer 107 of drawing 1 (a) contains an electron injectional bilayer form element like LiF/aluminum. Moreover, low work function alloy [C. like a monolayer-like low work function metal or Mg:Ag What doped Li can raise the electronic injection efficiency to an ETL layer to the front face of W.Tang and S.A.VanSlyke, Appl.Phys.Lett.51, 913] (1987), or an electron transport layer [Junji Kido and Toshio Matsumoto, Appl.Phys.Lett.73, and 2866 (1998)]. The work function of the cathode layer 107 (refer to drawing 1 a) is within the limits of 2-4 volts. In order to interact with an interlayer 108 optically, the cathode layer should be made the desirable thing which has high light transmittance.

[0026] An interlayer 108 contains semimetal, a metal, intermetallic compounds or those alloys, for example, germanium, Se, and Te, GeTe, W and Mo, or the conductive translucent layer of Ta**. The thickness which minimum-ization of reflective power takes is usually thin, and this becomes useful on manufacture.

[0027] Reflecting layer 109a of drawing 1 (a) and reflecting layer 109b of drawing 1 (b) are high reflexivity, and it is desirable that it is conductivity. The alloy which contains one or more sorts of these metals in a metal list like Ag, aluminum, Au, and Cu as a principal component is contained in these. Reflecting layer 109b of drawing 1 (b) must contain further an electron injectional dopant from which the electronic notes incoming connection to an ETL layer is obtained. Although it is desirable that alkali metal or an alkaline earth metal is included as for such a dopant metal, it should have the ingredient in within the limits whose work function is 2-

4 volts anyway.

[0028] Although it is thought that drawing 1 (a) and the mode of (b) are suitable, if it is this contractor, it can recognize that the device which does not use a hole injection layer 103, the electron hole transporting bed 104, and an electron transport layer 106 can also be manufactured. If it is this contractor, it can recognize that a luminous layer can be selected so that an electron hole transport function and an electronic transport function may be included, and that an anode layer may function as a hole injection layer. In such a case, although a device requires a luminous layer 105, layers 103, 104, and 106 are not needed.

[0029]

[Example] In the following examples, a table 1 should be referred to about the suitable function of the layer corresponding to the listed acronym. The layer which constitutes OLED on it was deposited on the substrate using ITO coat glass. The structure, the thickness, and the engine performance of the device concerned are shown in a table 2 - a table 5. HTL and EML/ETL were vapor-deposited by one reduced pressure operation using the vacuum coating machine. Subsequently, these samples were moved to the Plasmatron multifunctional mold vacuum evaporatio system (it has the engine performance with which a spatter list is coated by resistance and the e-beam heating method, without interrupting a vacuum), and all the layers that remain there were vapor-deposited. Finally, airtight enclosure of the device was carried out in the glove compartment filled up with desiccation nitrogen. Photo Research PR 650 spectrophotometer was used for the brightness of a device, and it measured it as a function of a current. The brightness L of the device shown in tables 2-5 (cd/m²) puts the value when passing the current equivalent to 20 mA/cm² to a device, and V (volt) is the driver voltage after compensating the voltage drop by the ITO resistance under these conditions. The reflection factor of a device was measured through the substrate using Filmetrics F 20 which is a thin film measuring device. The measuring device was proofread in advance of measurement, using a single crystal Si wafer as a preparation. The reflection factor shown in each table is a value in 525 nm near Alq luminescence wavelength.

[0030] Contrast C is defined by this description as a ratio to the amount of effective luminescence at the time of concerned device un-operating [of the amount of effective luminescence at the time of the device actuation concerned], and is computed by the following formula.

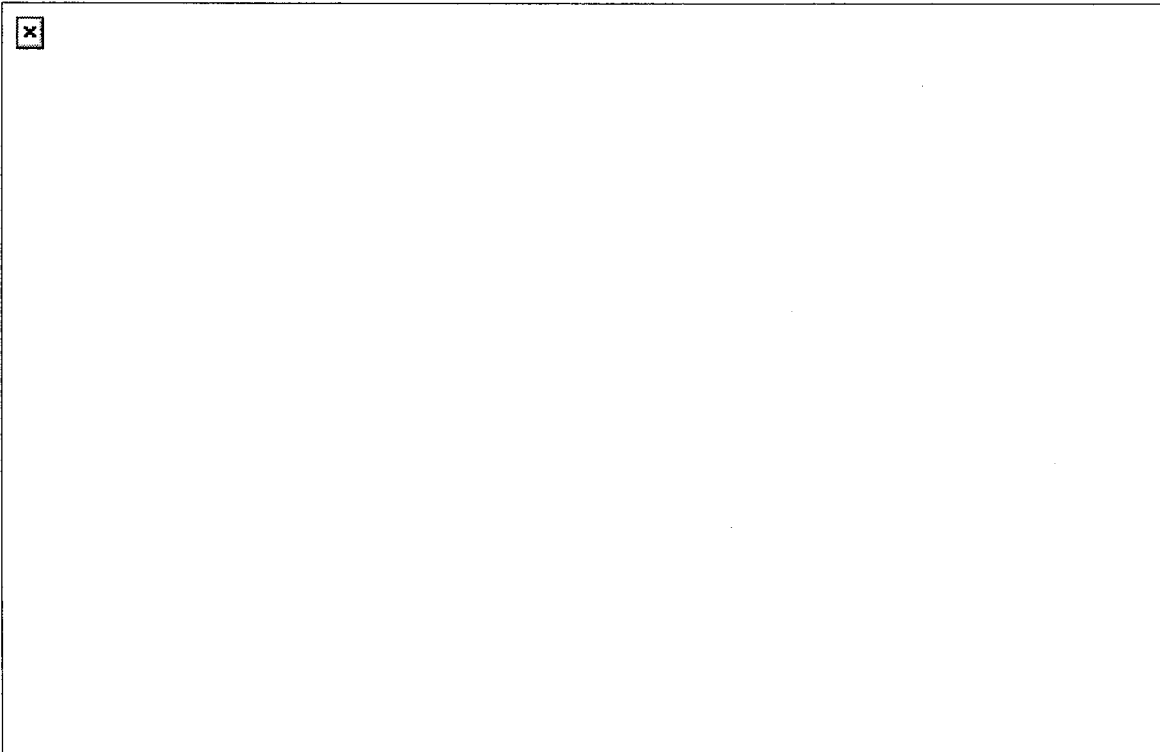
$C = (L_e + L_a R) / L_a R$ top type,
Le is the device brightness in a pitch-black environment among a C=(Le+LaR)/LaR top type, and La is ambient-light reinforcement, and R is a device reflection factor. The contrast shown in tables 2-5 is a value in case ambient-light reinforcement is 80 cd/m².

[0031] The structure, the thickness, and the engine performance of a device of the lot manufactured by one operation are shown in example 1 table 2. A device 10 is a standard device which has the LiF/aluminum bilayer form cathode which comes to carry out e-beam

vacuum evaporation of the aluminum layer on the ultra-thin LiF film. germanium interlayer was prepared between the ultra-thin LiF/aluminum cathode and the reflecting layer in all the other devices 11-15. The vocabulary "an ultra-thin electronic injection layer" puts the thing of the electronic injection layer 107 (drawing 1 a) which has thickness within the limits of 0.2 - 10 nm. It is appropriate for this thickness that it is within the limits of 1-5nm, and it is desirable. An electronic injection layer 107 needs to be a low absorptivity layer, i.e., for a part of light to pass ****. It means that the vocabulary "low absorptivity" is 25% or more in the target wavelength [permeability / of the electronic injection layer 107 concerned]. The reflecting layer of these devices was taken as the heat evaporation layer of Ag. After a device reflection factor falls with the increment in germanium interlayer's thickness and reaches 12.6% of minimum values near 9.5 nm at the beginning, it rises with an interlayer's thickness, so that a table 2 and drawing 2 may show easily. In order that the middle class's thickness may reduce a device reflection factor and may raise contrast, it is selected within the limits of 3-30nm. However, as shown in drawing 3 , it became clear that it is very desirable to make an interlayer's thickness into within the limits of 6-12nm when raising contrast. Furthermore in a table 2, the device for contrast and reflection factor lowering mold device (following and dark cathode device) should also care about that almost equivalent driver voltage's having been shown and the middle class concerned do not cause brightness lowering by devices other than the operation by decline in a device reflection factor. As shown in drawing 2 , brightness follows the device reflection factor in general. This is because the amount contributed of a dark electrode to the whole brightness decreases. Furthermore, it should also care about that remarkable lifting of contrast is not necessarily what was attained by decline in a reflection factor. For example, although, as for the device 11 of a table 2, the lowering width of face of a reflection factor exceeds 20%, contrast lifting is only 30%. In the example shown in a table 2, in order to raise contrast twice [about], it is admitted that a reflection factor must be reduced farther than one half.

[0032]

[A table 2]



[0033] The structure, the thickness, and the engine performance of a device of the lot manufactured by another operation are shown in example 2 table 3. In ****, the thickness of Alq was changed and the device with which driver voltages differ was manufactured. germanium interlayer of fixed thickness 10 nm was prepared between the ultra-thin LiF/aluminum cathode and the reflecting layer about all the devices 201-206. The spatter of the reflecting layer of a device was carried out from Ag target. It turns out easily that the reflection factor of the device concerned fell notably by the interlayer. Moreover, the reflection factor should also care about not being strongly influenced by the thickness of Alq. Although this must select an interlayer's thickness so that contrast may become the highest, it suggests that this method is effective in a low-battery actuation device and a high-tension actuation device.

[0034]

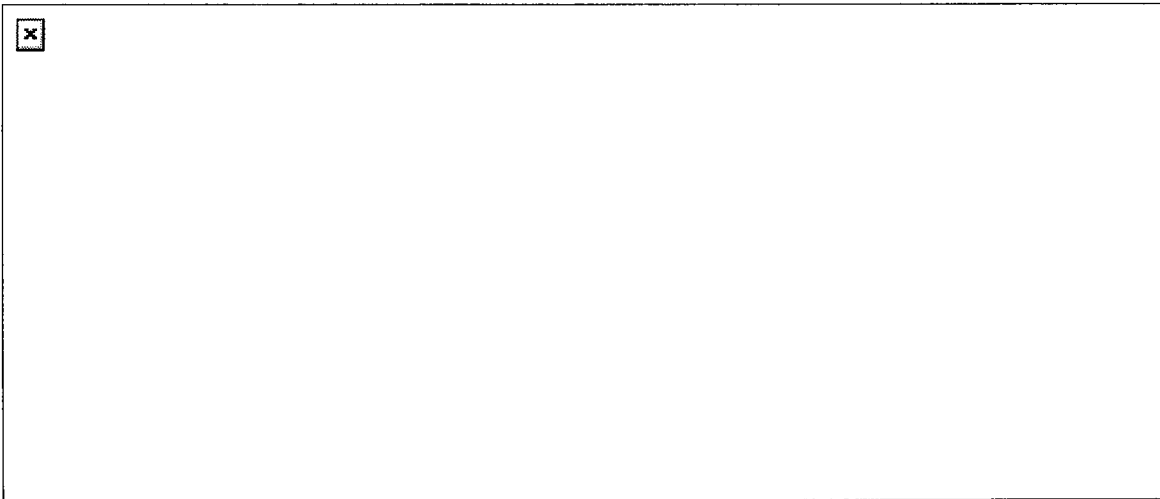
[A table 3]



[0035] The structure, the thickness, and the engine performance of a device of another group which manufactured by the same operation are shown in example 3 table 4. The cathode of a standard device was made into the LiF/aluminum bilayer form, and the cathode of a high contrast device was made into the ultra-thin LiF/Y bilayer form. The reflecting layer of a device 302 considered as the e-beam evaporation mold aluminum layer, and, on the other hand, prepared the spatter mold Ag reflecting layer in the high contrast device 303. Although devices 302 and 303 had an organic layer and same germanium middle class, they showed a reflection factor with the device 303 containing Ag reflecting layer lower than the device 302 containing aluminum reflecting layer, and high contrast.

[0036]

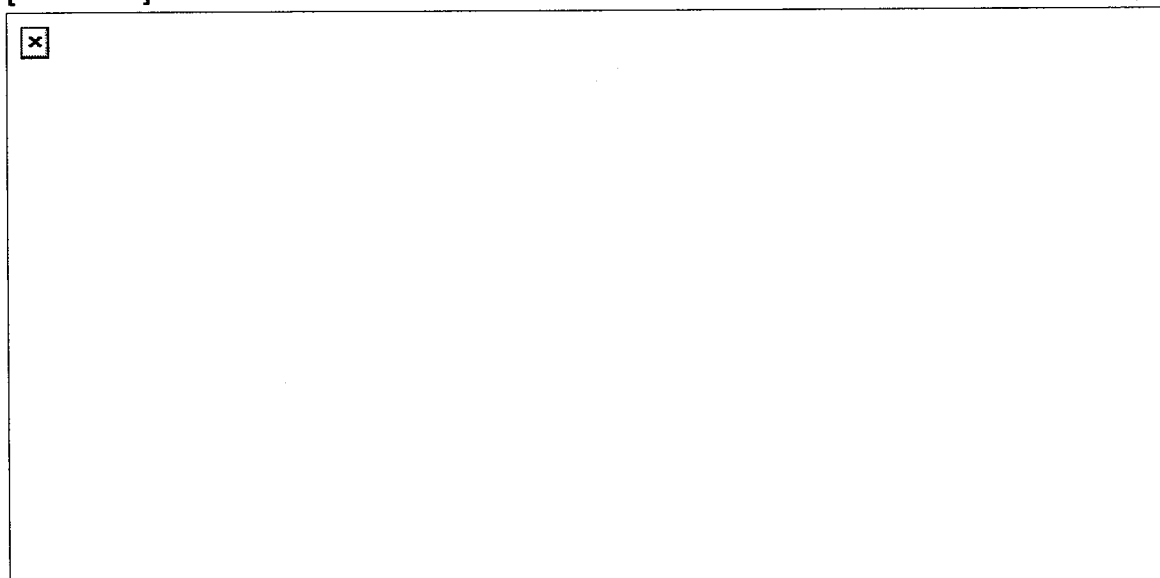
[A table 4]



[0037] The structure, the thickness, and the engine performance of a device of another group which manufactured by the same operation are shown in example 4 table 5. The cathode of the conventional device 401 was made into the LiF/aluminum bilayer form also here again. germanium interlayer's thickness was changed in a series of devices. However, the middle class deposited directly on ETL of devices 402-404. The cathode of these devices was formed by carrying out the spatter of the silver alloy which does 4 mass % content of Li on ETL. Contrast became high while the device reflection factor fell by having prepared germanium middle class, although it is because the driver voltage of these devices probably has comparatively low ***** injection efficiency and it became high rather than the driver voltage of a standard device.

[0038]

[A table 5]



[0039] The advantage by a table 2 - a table 5 having included the thin interlayer in the OLED

structure is shown. Although it is almost changeless to driver voltage, as a result of a reflection factor's falling notably, contrast becomes high 3 times.

[0040]

[Effect of the Invention] The OLED device by this invention is advantageous in the point that contrast becomes high substantially, as compared with the device which has equivalent structure except for the middle class not being contained by suppressing the device echo of an ambient light notably. Moreover, the OLED device by this invention is advantageous also in the point of having a very thin conductive interlayer.

[Translation done.]

*** NOTICES ***

JP0 and INPIT are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.**** shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

DESCRIPTION OF DRAWINGS

[Brief Description of the Drawings]

[Drawing 1] It is the schematic drawing showing the layer system of the various OLED device modes manufactured by this invention.

[Drawing 2] It is the graph which plotted brightness and a reflection factor to an interlayer's thickness.

[Drawing 3] It is the graph which plotted contrast to an interlayer's thickness.

[Description of Notations]

- 100 -- Organic light emitting diode (OLED) device
- 101 -- Transparence substrate
- 102 -- Transparence anode
- 103 -- Hole injection layer (HIL)
- 104 -- Electron hole transporting bed (HTL)
- 105 -- Luminous layer (EML)
- 106 -- Electron transport layer (ETL)
- 107 -- Electronic injection layer (EIL)

108 -- Interlayer
109 -- Reflecting layer
110 -- Power source
111 -- Conductor

[Translation done.]

* NOTICES *

JP0 and INPIT are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

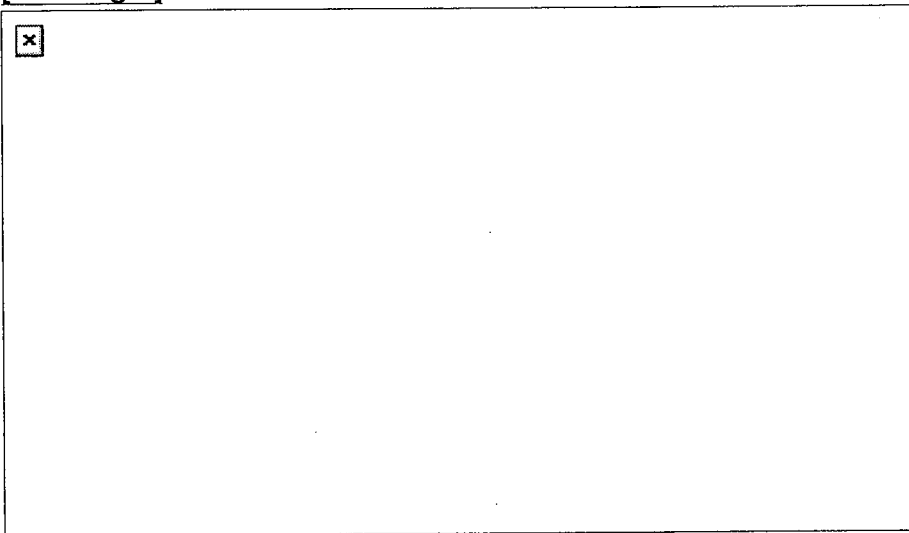
- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.**** shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

DRAWINGS

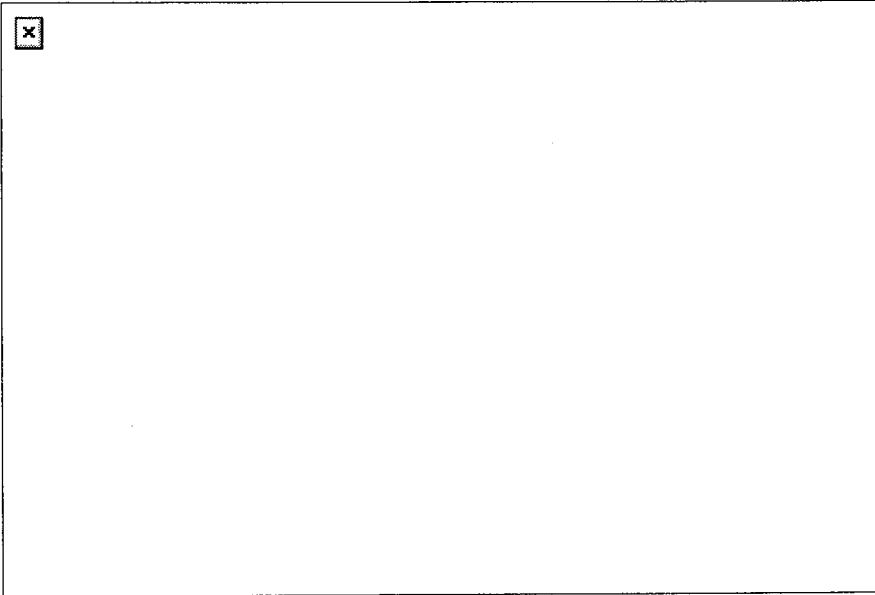
[Drawing 1]



[Drawing 2]



[Drawing 3]



[Translation done.]

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開2002-343573

(P2002-343573A)

(43)公開日 平成14年11月29日(2002.11.29)

(51)Int.Cl.⁷

識別記号

F I

テーマコード(参考)

H 0 5 B 33/22

H 0 5 B 33/22

A 3 K 0 0 7

33/10

33/10

33/14

33/14

A

33/26

33/26

Z

審査請求 未請求 請求項の数4 O L (全 10 頁)

(21)出願番号 特願2002-132910(P2002-132910)

(71)出願人 590000846

(22)出願日 平成14年5月8日(2002.5.8)

イーストマン コダック カンパニー

アメリカ合衆国, ニューヨーク14650, ロ

チェスター, ステイト ストリート343

(31)優先権主張番号 09/852956

(72)発明者 プラナブ カマー レイチャウドハリ

(32)優先日 平成13年5月10日(2001.5.10)

アメリカ合衆国, ニューヨーク 14612,

(33)優先権主張国 米国 (US)

ロチェスター, ジェイ ビー レーン

147

(74)代理人 100077517

弁理士 石田 敬 (外4名)

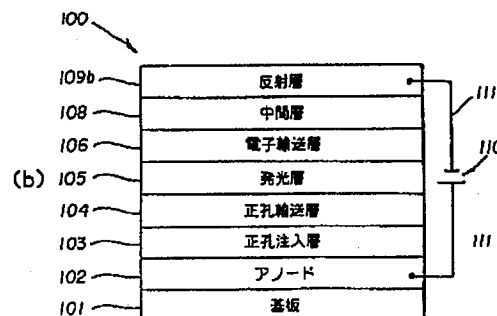
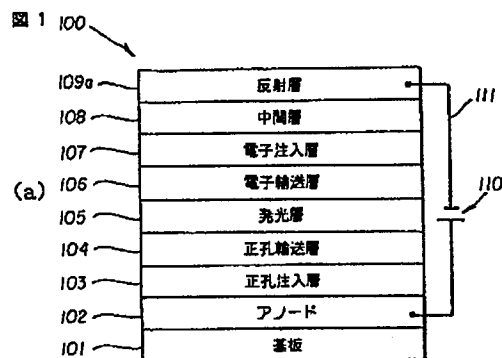
最終頁に続く

(54)【発明の名称】 有機発光ダイオードデバイス及びその製造方法

(57)【要約】

【課題】 表示コントラストの高い有機発光ダイオードデバイスの提供。

【解決手段】 (a) 透明基板と、(b) 該基板上に設けられた透明導電性材料でできたアノードと、(c) 該アノード上に設けられた電場発光材料を含有する発光層と、(d) 該発光層上に設けられた低吸収性極薄電子注入層と、(e) 該低吸収性極薄電子注入層上に設けられた、半金属、金属、合金又は金属間化合物を含む中間層と、(f) 該中間層上に設けられた反射性材料層とを含んで成り、そして(g) 該中間層の厚さをコントラストが高くなるように選定した、ことを特徴とするコントラストの高い有機発光ダイオードデバイス。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 (a) 透明基板と、

(b) 該基板上に設けられた透明導電性材料でできたアノードと、

(c) 該アノード上に設けられた電場発光材料を含有する発光層と、

(d) 該発光層上に設けられた低吸収性極薄電子注入層と、

(e) 該低吸収性極薄電子注入層上に設けられた、半金属、金属、合金又は金属間化合物を含む中間層と、

(f) 該中間層上に設けられた反射性材料層とを含んで成り、そして

(g) 該中間層の厚さをコントラストが高くなるように選定したことを特徴とするコントラストの高い有機発光ダイオードデバイス。

【請求項2】 (a) 透明基板と、

(b) 該基板上に設けられた透明導電性材料でできたアノードと、

(c) 該アノード上に設けられた正孔注入層及び正孔輸送層と、

(d) 該正孔輸送層上に設けられた電場発光材料を含有する発光層と、

(e) 該発光層上に設けられた電子輸送層と、

(f) 該電子輸送層上に設けられた低吸収性極薄電子注入層と、

(g) 該低吸収性極薄電子注入層上に設けられた、半金属、金属、合金又は金属間化合物を含む中間層と、

(h) 該中間層上に設けられた反射性材料層とを含んで成り、そして

(i) 該中間層の厚さをコントラストが高くなるように選定したことを特徴とするコントラストの高い有機発光ダイオードデバイス。

【請求項3】 (a) 透明基板と、

(b) 該基板上に設けられた透明導電性材料でできたアノードと、

(c) 該アノード上に設けられた正孔注入層及び正孔輸送層と、

(d) 該正孔輸送層上に設けられた電場発光材料を含有する発光層と、

(e) 該発光層上に設けられた電子輸送層と、

(f) 該電子輸送層上に設けられた、半金属、金属、合金又は金属間化合物を含む中間層と、

(g) 該中間層上に設けられた反射性材料層とを含んで成り、そして

(h) 該反射性材料層と該発光層との間に電子注入関係を提供するために十分に移動する電子注入性ドーパントを該反射性材料層にドーブし、かつ、該中間層の厚さをコントラストが高くなるように選定したことを特徴とするコントラストの高い有機発光ダイオードデバイス。

【請求項4】 (a)透明基板及び間隔を置いて並べられ

た反射層を提供する工程、

(b) 該基板上に、透明導電性材料でできたアノードを設ける工程、

(c) 該アノード上に、電場発光材料を含有する発光層を設ける工程、

(d) 該反射層と該発光層との間に、半金属、金属、合金又は金属間化合物を含む中間層を設ける工程、並びに

(e) 該中間層と該発光層との間に極薄電子注入層を堆積させることにより、又は該反射層と該発光層との間に電子注入関係を提供するために十分に移動するアルカリ金属もしくはアルカリ土類金属を含むドーパントを該反射層内に提供することにより、該発光層への電子注入性を提供する工程を含んで成ることを特徴とするコントラストの高い有機発光ダイオードデバイスの製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、コントラストの高い有機発光ダイオードデバイスとそのようなデバイスの製造方法とに関する。

20 【0002】

【従来の技術】有機電場発光(OEL)デバイスは、有機発光ダイオード(OLED)デバイスとしても知られているが、フラットパネル形ディスプレイ用途において有用である。この発光装置の魅力は、輝度効率の高い赤色、緑色及び青色が得られるように設計することができる上、駆動電圧が2〜3ボルト程度と低く、また斜めの角度から観察することもできる点にある。こうした特異な属性は、低分子有機材料の薄膜を正孔注入層と電子注入層との間に挟み込んだ多層スタックを構成とする基本OLED構造に由来するものである。このような構造は、Tangらの米国特許第4,769,292号及び同第4,885,211号に開示されている。最も一般的な電場発光(EL)媒体は、それぞれ一般に20〜30 nm程度の厚さを有する正孔輸送層(HTL)と発光/電子輸送層(EML/ETL)との2層構造体を構成とする。アノード、すなわち正孔注入用電極は、通常は透光性インジウム錫酸化物(ITO)ガラスであって、OLEDの基板としても働くものである。当該デバイスのカソード、すなわち電子注入用電極には、仕事関数の低い金属層が選定される。当該デバイスは、EL媒体を差し渡して印加される電位差に応じて可視光を発する。この光はあらゆる方向に向けて発せられる。そのうちカソード表面に当たった部分は反射されてアノードの方向に向けられる。このためITOガラスを通過する光の強度が増大する。このように、発光の明るさを助長するので、反射能の高いカソードが好ましい。しかしながら、高反射性カソードは、同時に、ITOガラスを通して当該デバイスに入ってくる周囲光を相当量反射する。照明レベルが高い場合、反射された周囲光がEL発光を圧倒し、見掛け上発光が低下しているように見えることがある。観察者には発光が薄れて見える。周囲の照明が明るくなればなるほど見え

方は一層薄れ、視覚上のコントラストが低下する。多くの用途において、とりわけ屋外や照明の明るい室内においては、発光強度よりも視覚上のコントラストが重要であることが多い。多くの用途において、真っ暗な状況から太陽光が眩しい状況に至る各種周囲条件下でディスプレイを幾分でも容易に見ることができることが要求される。視覚的コントラストを高める方法の一つは、カソードからの反射を抑える方法である。

【0003】グレアを抑える方法として周知なものに、透明基板の外表面に偏光子、特に円偏光子を使用する方法がある。しかしながら、この方法はOLED製造プロセスに適合しない追加の結合工程を必要とし、相当なコスト増を招くこととなる。さらに、偏光子は発光強度を著しく低下させてしまう。

【0004】Luxell Technologies (Journal of Military and Aerospace Electronics, Vol. 9, No. 6, June 1998)が開示した別の方法によると、グレアが抑えられ、かつ、太陽光下での読み取り易さが改善された無機発光(EL)ディスプレイが得られる。ELスタックの光沢のある背面電極と燐光材料との間に、光学的に調整された干渉構造体が挟み込まれている。この干渉構造体は、「日光易読取性黒色層(sunshine legible black layer)」と名づけられており、吸収性誘電体の蒸着層から成る。この技法により、反射率14%のディスプレイが得られた。

【0005】干渉調整層として ZnO_{1-x} のn型酸素欠損半導体層を極薄LiF/Al二層形カソードの上に設けて使用する別の方法がある。当該デバイスの構造はITO/NPB/Alq/LiF/Al/85nm ZnO_{1-x} /Alである。このデバイスも、標準デバイスより反射能が大幅に抑えられている。

【0006】反射抑制材料は、反射能を極力抑えるためには、干渉調整層の厚さを100 nm程度のものとしなければならないことが多い。このようなタイプの構造体を製造するためには、必然的に蒸着時間を延長しなければならない。また、干渉調整層をその光学特性が再現でき、かつ、予測できるように調製するためには、これらのタイプの材料の蒸着変数を厳密に制御しなければならないことも明白である。さらには、これらのデバイスは、潜在的に、長期間にわたる安定性に欠ける可能性もある。熱力学的データは、Alが ZnO_{1-x} を還元する可能性を示唆している。当該 ZnO_{1-x} /Al界面で形成し易い Al_2O_3 がデバイスの動作電圧を悪化させることもある。これらのデバイスの安定性に関するデータは、一切報告されていない。

【0007】Renault et al (O. Renault, O.V. Salat, M.M. Chells, P.J. Dobson, V. Christou [Thin Solid Films 379 (2000) 195-198])は、OLEDのコントラストが改良される見込みを示す低反射能多層カソードについて記載している。当該デバイスの構造は、半透明電子注入Mg薄層とAl上層との間に吸光性カーボン薄膜を含め

たものである。低反射能カソードの反射率は550 nmで58%であった。Al:Mg(10:1)からなる標準カソードが示す反射率は550 nmで~100%であった。これら2種のデバイスの電流・電圧特性にほとんど差はなかった。コントラストを改良するためには反射能を低下させることが必要であるが、コントラストは発光強度と周囲照明にも左右される。標準デバイスと低反射能デバイスについて報告されている22VにおけるEL強度値は、それぞれ130 cd/m²及び68 cd/m²である。彼らのコントラストの定義に従い、かつ、報告されている反射能値及び輝度値を用いた場合、当該低反射能デバイスからは、標準デバイスのコントラストを上回るコントラストの増大は、まったく予期し得ない。

【0008】

【発明が解決しようとする課題】したがって、本発明の目的は、反射層からの反射を抑えたことによりディスプレイのコントラストを高めた新規OLEDデバイスを提供することにある。本発明の別の目的は、反射層からの反射を抑えたことによりディスプレイのコントラストを高めた改良型OLEDデバイスであって、当該デバイス構造体に中間層を採用したものを提供することにある。

【0009】本発明の別の目的は、反射層からの反射を抑えたことによりディスプレイのコントラストを高めた改良型OLEDデバイスであって、当該中間層材料として半金属、金属もしくは金属間化合物又はこれらの合金を採用したものを提供することにある。本発明の別の目的は、反射層からの反射を抑えたことによりディスプレイのコントラストを高めた改良型OLEDデバイスであって、当該中間層が極めて薄いものを提供することにある。

【0010】

【課題を解決するための手段】上述の目的は、(a) 透明基板と、(b) 該基板上に設けられた透明導電性材料でできたアノードと、(c) 該アノード上に設けられた電場発光材料を含有する発光層と、(d) 該発光層上に設けられた低吸収性極薄電子注入層と、(e) 該低吸収性極薄電子注入層上に設けられた、半金属、金属、合金又は金属間化合物を含む中間層と、(f) 該中間層上に設けられた反射性材料層とを含んで成り、そして(g) 該中間層の厚さをコントラストが高くなるように選定したことを特徴とするコントラストの高い有機発光ダイオード(OLED)デバイスによって達成される。

【0011】さらに上述の目的は、(a) 透明基板と、(b) 該基板上に設けられた透明導電性材料でできたアノードと、(c) 該アノード上に設けられた電場発光材料を含有する発光層と、(d) 該発光層上に設けられた、半金属、金属、合金又は金属間化合物を含む中間層と、(e) 該中間層上に設けられた反射性材料層とを含んで成り、そして(f) 該反射性材料層と該発光層との間に電子注入関係を提供するために十分に移動する電子注入性ドーパントを該反射性材料層にドーブし、かつ、該中間層の厚

さをコントラストが高くなるように選定したことを特徴とするコントラストの高いOLEDデバイスによって達成される。

【0012】

【発明の実施の形態】以下の説明では、有機発光ダイオド*

表1

OLED	有機発光ダイオード
ITO	インジウム錫酸化物
HIL	正孔注入層
HTL	正孔輸送層
EML	発光層
ETL	電子輸送層
NPB	4, 4'-ビス[N-(1-ナフチル)-N-フェニルアミノ]ビフェニル (NPB)
Alq	トリス(8-ヒドロキシキノリン)アルミニウム
LiF	フッ化リチウム
Al	アルミニウム
Y	イットリウム
Ge	ゲルマニウム
Ag	銀

【0013】ここで図1を参照する。本発明によるOLEDデバイス100は、透明基板101と、透明アノード102と、正孔注入層(HIL)103と、正孔輸送層(HTL)104と、発光層(EML)105と、電子輸送層(ETL)106と、中間層(IL)108と、反射層109a又は109bとを含んで成る。中間層108は、低吸収性極薄電子注入層上に設けられた、半導体金属、金属、合金又は金属間化合物を含むことが好ましい。該中間層の厚さはコントラストが高くなるように選定されている。図1(a)の態様では、ETL層の上に電子注入層107(以下、カソード層と称する)が設けられている。図1(b)の態様では、反射層109bに、ETLの表面へ拡散して電子を注入する電子注入要素が含まれる。図1(a)の態様に関しては、当該カソード層は厚さが0.2~10 nmの範囲内の極薄であることが好ましいことが特定された。動作に際しては、カソード層に対して電気的に接続されている反射層とアノードを導体111により電源110に接続し、これらの有機層に電流を流すことによりOLEDデバイスが発光、すなわち電場発光を生じる。この電場発光は基板側から観察することができる。電場発光の強度は、OLEDデバイス100の中を通過する電流量に依存し、ひいては当該有機層の輝度・電気特性、並びに接触電極の電荷注入特性に依存することとなる。

【0014】以下、OLEDデバイスを構成する各種層の組成及び機能について説明する。基板101はガラス、セラミック又はプラスチックを含むことができる。OLEDデバイスの製造には高温プロセスは必要とされないで、100℃程度の処理温度に耐えられるものであればどのような基板でも有用となり、これにはほとんどの耐熱性プラスチックが包含される。基板の形態としては硬質板状体、柔軟性シート体又は曲面体が可能である。基板1

*ードデバイスの各種層名称及び動作特性を示すために頭字語を使用する。参照のため、頭字語を表1に列記する。

【表1】

01には、電子アドレス・スイッチ素子を含む電子的バックプレーンを具備した支持体、例えばアクティブ型基板、が包含され得る。このようなアクティブ型基板の例として、高温ポリシリコン薄膜トランジスタ付き基板、低温ポリシリコン薄膜トランジスタ付き基板、アモルファスシリコントランジスタ付き基板、又は任意の薄膜トランジスタ付き基板が挙げられる。当業者であれば、OLEDデバイスのアドレス用及び駆動用の他の回路素子について認識することができる。

【0015】アノード102は、カソード層との関係で正電位をOLEDに印加した時に当該有機層に正孔を注入する機能を提供する。例えば、米国特許第4,720,432号に、比較的仕事関数が高いことからインジウム錫酸化物(ITO)が優れたアノードを形成することが示されている。ITO薄膜自体が透明であることから、ITO被覆ガラスはOLEDデバイスの製造にとって優れた支持体となる。他の好適なアノード材料として、仕事関数の高い金属、例えば、Au、Pt、Pd又はこれらの金属の合金、の薄膜が挙げられる。

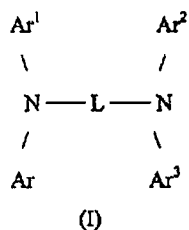
【0016】正孔注入層(HIL)103は、アノードから有機層への正孔注入効率を高める機能を提供する。例えば、米国特許第4,885,211号に、正孔注入層としてポルフォリン系又はフタロシアニン系の化合物が有用であり、輝度効率及び動作安定性が向上することが記載されている。他の好適なHIL材料として、プラズマ蒸着法で蒸着されたフッ素化ポリマーである CF_x ($0 < x \leq 2$)が挙げられる。 CF_x の調製法及び特性については、譲受人共通のHungらの米国特許出願第09/186,538号〔出願日11月5日；発明の名称「非導電性フルオロカーボン系ポリマーを含む有機電場発光デバイス(Organic Electroluminescent Device With a Non-Conductive Fluorocarbon

Polymer)」に開示されており、当該開示事項を本明細書の一部とする。

【0017】正孔輸送層(HTL)104は、正孔を発光層(EML)105へ輸送する機能を提供する。HTL材料には、譲受人共通の米国特許第4,720,432号に開示されているような各種の芳香族アミンが含まれる。好適な種類のHTL材料として下式(I)のテトラアリアルアミン類が挙げられる。

【0018】

【化1】



【0019】上式中、Ar、Ar¹、Ar²及びAr³は、各々独立に、フェニル部分、ビフェニル部分及びナフチル部分の中から選ばれ、Lは2価のナフタレン部分又はd_nであり、dはフェニレン部分であり、nは1~4の整数であり、そしてAr、Ar¹、Ar²及びAr³の少なくとも一つはナフチル部分である。

【0020】有用な選ばれた(縮合芳香環を含有する)芳香族第3アミンの例は以下の通りである。

- 4,4'-ビス[N-(1-ナフチル)-N-フェニルアミノ]ビフェニル(NPB)
- 4,4'-ビス[N-(1-ナフチル)-N-フェニルアミノ]-p-ターフェニル
- 4,4'-ビス[N-(2-ナフチル)-N-フェニルアミノ]ビフェニル
- 1,5-ビス[N-(1-ナフチル)-N-フェニルアミノ]ナフタレン
- 4,4'-ビス[N-(2-ピレニル)-N-フェニルアミノ]ビフェニル
- 4,4'-ビス[N-(2-ペリレニル)-N-フェニルアミノ]ビフェニル
- 2,6-ビス(ジ-p-トリルアミノ)ナフタレン
- 2,6-ビス[ジ-(1-ナフチル)アミノ]ナフタレン

【0021】図1(a)及び(b)の発光層105は、この層内で正孔と電子が再結合する結果として光を発する機能を提供する。発光層の好適な実施態様は、ホスト材料に1種以上の蛍光色素をドープしたものである。このホストドーバント組成を採用すると、高効率OLEDデバイスを構築することができる。反射層109bには、反射層109bと発光層105との間に電子注入関係を提供するために十分に移動する電子注入性ドーバントをドープしなければならない。該中間層の厚さはコントラストが高くなるように選定される。反射層109aにドーピングを施すことも、必要ではないが可能である。同

時に、ELデバイスの色を、共通のホスト材料中に発光波長の異なる複数の蛍光色素を使用することにより調整することができる。譲受人共通のTangらの米国特許第4,769,292号に、ホスト材料としてAlqを使用するOLEDデバイスのためのドーバント計画がかなり詳細に記載されている。Tangらの米国特許第4,769,292号に記載されているように、発光層は、緑色発光性被ドープ材料、青色発光性被ドープ材料又は赤色発光性被ドープ材料を含有することができる。

10 【0022】好適なホスト材料には8-キノリノール金属キレート化合物の一群が含まれる。その際のキレート化金属は、例えば、Al、Mg、Li、Znである。好適なホスト材料の別の群として、Shiらの米国特許第5,935,721号に開示されているような、9,10-ジナフチルアントラセン、9,10-ジアントリルアントラセン及びアルキル置換型9,10-ジナフチルアントラセンのようなアントラセン誘導体が挙げられる。

【0023】ドーバント材料には、蛍光性及び燐光性の色素及び顔料の大部分が含まれる。好適なドーバント材料として、Tangらの米国特許第4,769,292号及びChenらの米国特許第6,020,078号に開示されているような、クマリン6のようなクマリン類、4ジシアノメチレン-4Hピランのようなジシアノメチレンピラン、等が挙げられる。

【0024】図1(a)の電子輸送層106は、カソード層107から注入された電子を発光層105へ輸送する機能を提供する。有用な材料として、Shiらの米国特許第5,645,948号に開示されているような、Alq及びベンズアゾールが挙げられる。

30 【0025】図1(a)のカソード層107は、LiF/Alのような電子注入性二層形要素を含む。また、単層状の低仕事関数金属もしくはMg:Agのような低仕事関数合金[C.W.Tang and S.A. VanSlyke, Appl. Phys. Lett. 51, 913 (1987)]又は電子輸送層の表面にLiをドープしたのも、ETL層への電子注入効率を高めることができる[Junji Kido and Toshio Matsumoto, Appl. Phys. Lett. 73, 2866(1998)]。カソード層107(図1a参照)の仕事関数は2~4ボルトの範囲内である。中間層108と光学的に相互作用するため、カソード層は好ましくは光透過率の高いものにすべきである。

【0026】中間層108は、半金属、金属、金属間化合物又はそれらの合金、例えば、Ge、Se、Te、GeTe、W、Mo又はTa、の導電性半透明層を含む。反射能の最低化に要する層厚は通常薄く、このことが製造上有益となる。

【0027】図1(a)の反射層109a及び図1(b)の反射層109bは、高反射性及び導電性であることが好ましい。これらには、Ag、Al、Au及びCuのような金属並びにこれらの金属の1種以上を主成分として含む合金が含まれる。図1(b)の反射層109bは、

ETL層への電子注入接続が得られるような電子注入性ドーパントをさらに含有しなければならない。このようなドーパント金属は、アルカリ金属又はアルカリ土類金属を含むことが好ましいが、いずれにしても仕事関数が2～4 eVの範囲内にある材料を有するべきである。

【0028】図1(a)及び(b)の態様が好適であると考えられるが、当業者であれば、正孔注入層103、正孔輸送層104及び電子輸送層106を使用しないデバイスも製造できることを認識することができる。当業者であれば、発光層を、正孔輸送機能及び電子輸送機能が含まれるように選定することができること、またアノード層が正孔注入層として機能し得ることを認識することができる。このような場合、デバイスは発光層105を要するが、層103、104及び106は必要としない。

【0029】

【実施例】以下の実施例では、列記した頭字語に対応する層の適当な機能について表1を参照すべきである。基板にはITO被覆ガラスを用い、その上にOLEDを構成する層を堆積した。表2～表5に、当該デバイスの構造、層厚及び性能を示す。HTL及びEML/ETLは、真空コーターを用いて1回の減圧運転で蒸着した。次いで、これらの試料をPlasmatron多機能型蒸着システム（真空を中断することなくスパッタ法並びに抵抗及びe-ビーム加熱法によりコーティングする性能を有する）に移し、そこで残るすべての層を蒸着した。最後に、乾燥窒素を充填したグローブボックス内でデバイスを気密封入した。デバイスの輝度は、Photo Research PR 650分光光度計を使用し、電流の関数として測定した。表2～5に示したデバイスの輝度 L (cd/m^2)は、 $20 \text{ mA}/\text{cm}^2$ に相当する電流をデバイスに流した時の値をさし、また V (ボルト)は、この条件下での、ITO抵抗による電圧降下を補償した後の駆動電圧である。デバイスの反射率は、薄膜測定装置であるFilmetrics F 20を使用して基板を通して測定した。測定に先立ち、標品として単結晶Siウェハを用いて測定装置を校正した。各表に示した反射率は、Alq発光波長に近い525 nmにおける値である。

【0030】コントラスト C は、本明細書では当該デバイス動作時の実効発光量の当該デバイス非動作時の実効発光量に対する比率として定義され、下記式で算出される。

$$C = (L_s + L_d R) / L_d R$$

上式中、 L_s は真っ暗な環境におけるデバイス輝度であ

り、 L_s は周囲光強度であり、そして R はデバイス反射率である。表2～5において示したコントラストは、周囲光強度が $80 \text{ cd}/\text{m}^2$ である場合の値である。

【0031】例1

表2に、1回の運転で製造した一組のデバイスの構造、層厚及び性能を示す。デバイス10は、極薄LiF膜上にAl層をe-ビーム蒸着してなるLiF/Al二層形カソードを有する標準デバイスである。その他のデバイス11～15のすべてに、極薄LiF/Alカソードと反射層との間にGe中間層を設けた。用語「極薄電子注入層」とは、厚さが0.2～10 nmの範囲内にある電子注入層107 (図1a)のことをさす。この厚さは1～5 nmの範囲内にあることが適切で好ましい。電子注入層107は低吸収性層であること、すなわち、光の一部が本層を通過することが必要である。用語「低吸収性」とは、当該電子注入層107の透過率が、対象となる波長において25%以上であることを意味する。これらのデバイスの反射層はAgの熱蒸発層とした。表2及び図2から容易にわかるように、デバイス反射率は、当初はGe中間層の厚さの増加と共に低下し、9.5 nm付近で最低値12.6%に達した後、中間層の厚さと共に上昇する。中間層の厚さは、デバイス反射率を低下させ、かつ、コントラストを高めるため、3～30 nmの範囲内に選定される。しかしながら、図3に示したように、中間層の厚さを6～12 nmの範囲内とすることが、コントラストを高める上で極めて望ましいことが判明した。さらに表2において、対照用デバイスも、反射率低下型デバイス（以下、暗カソードデバイス）も、ほぼ同等の駆動電圧を示したことで、そして当該中間層が、デバイス反射率の低下による作用以外の機構による輝度低下の原因にはなっていないようであることにも留意すべきである。図2に示したように、輝度はデバイス反射率に概ね追従している。これは、輝度全体に対する暗電極の寄与分が減少するからである。さらには、コントラストの顕著な上昇が、必ずしも反射率の低下によって達成されたものではないことにも留意すべきである。例えば、表2のデバイス11は、反射率の低下幅が20%を超えるが、コントラスト上昇は30%にすぎない。表2に示した実施例では、コントラストを約2倍に高めるためには、反射率を1/2よりもはるかに低下させなければならないことが認められる。

【0032】

【表2】

表2：中間層の厚さを変更したOLEDデバイスの構造、層厚及び性能

デバイス ID	アノード ITO 厚さ (nm)	HIL CFx 厚さ (nm)	HTL NPB 厚さ (nm)	EML/ETL Alq 厚さ (nm)	カソード LiF/Al 厚さ (nm)/(nm)	中間層 Ge 厚さ (nm)	反射体 金属 厚さ (nm)	駆動 電圧 (V)	輝度 (cd/m ²)	反射率 (%)	コントラスト
10	42	1	75	60	0.5/1.0	0	Al 59	5.7	504	68.0	10
11	42	1	75	60	0.5/1.0	2.5	Ag 50	5.6	444	46.0	13
12	42	1	75	60	0.5/1.0	5.0	Ag 50	5.7	371	28.2	17
13	42	1	75	60	0.5/1.0	9.5	Ag 50	6.0	271	12.6	28
14	42	1	75	60	0.5/1.0	17.5	Ag 50	6.1	245	17.5	19
15	42	1	75	60	0.5/1.0	30.0	Ag 50	6.3	313	28.0	15

【0033】例2

表3に、別の運転で製造した一組のデバイスの構造、層厚及び性能を示す。本組ではAlqの厚さを変更し、駆動電圧の異なるデバイスを製造した。デバイス201～206のすべてについて、極薄LiF/Alカソードと反射層との間に、一定厚さ10 nmのGe中間層を設けた。デバイスの反射層はAgターゲットからスパッタした。当該デバイスの反射率が中間層によって顕著に低下したことが容易*

＊にわかる。また、反射率がAlqの厚さによる影響を強くは受けていないことにも留意すべきである。このことは、中間層の厚さをコントラストが最高になるように選定しなければならないが、本法が低電圧駆動デバイスにも高電圧駆動デバイスにも有効であることを暗示するものである。

【0034】

【表3】

表3：EML/ETLを変更したOLEDデバイスの構造、層厚及び性能

デバイス ID	アノード ITO 厚さ (nm)	HIL CFx 厚さ (nm)	HTL NPB 厚さ (nm)	EML/ETL Alq 厚さ (nm)	カソード LiF/Al 厚さ (nm)/(nm)	中間層 Ge 厚さ (nm)	反射体 金属 厚さ (nm)	駆動 電圧 (V)	輝度 (cd/m ²)	反射率 (%)	コントラスト
201	42	1	75	40	0.5/1.0	10	Ag 60	4.4	221	13.8	21
202	42	1	75	50	0.5/1.0	10	Ag 60	4.9	254	12.8	26
203	42	1	75	60	0.5/1.0	10	Ag 60	5.7	250	12.0	27
204	42	1	75	70	0.5/1.0	10	Ag 60	6.3	259	9.7	34
205	42	1	75	80	0.5/1.0	10	Ag 60	7.0	234	8.2	37
206	42	1	75	90	0.5/1.0	10	Ag 60	7.8	222	7.6	38

【0035】例3

表4に、同一運転で製造した別の組のデバイスの構造、

層厚及び性能を示す。標準デバイスのカソードはLiF/Al二層形とし、高コントラストデバイスのカソードは極薄

LiF/Al二層形とした。デバイス302の反射層はe-ビーム蒸発型Al層とし、一方、高コントラストデバイス303にはスパッタ型Ag反射層を設けた。デバイス302と303は、有機層及びGe中間層が同一であるが、Ag反射層を含むデバイス303の方が、Al反射層を含むデバイ*

*ス302よりも、低い反射率及び高いコントラストを示した。

【0036】

【表4】

表4：標準デバイス及び高コントラストデバイスの構造、層厚及び性能											
デバイス ID	アノード ITO 厚さ (nm)	HIL CFx 厚さ (nm)	HTL NPB 厚さ (nm)	EML/ETL Alq 厚さ (nm)	カソード 厚さ (nm) / (nm)	中間層 Ge 厚さ (nm)	反射体 金属 厚さ (nm)	駆動 電圧 (V)	輝度 (cd/m ²)	反射率 (%)	コントラスト
301	42	1	75	60	0.5/1	0	Al 60	6.9	472	68.0	10
302	42	1	75	60	0.5/1.5	9.5	Al 60	8.9	327	29.1	15
303	42	1	75	60	0.5/1.5	9.5	Ag 60	8.6	221	11.0	28

【0037】例4

表5に、同一運転で製造した別の組のデバイスの構造、層厚及び性能を示す。ここでもまた、従来のデバイス401のカソードはLiF/Al二層形とした。一連のデバイスにおいてGe中間層の厚さを変更した。しかしながら、中間層は、デバイス402～404のETLの上に直接堆積した。これらデバイスのカソードは、Liを4質量%含有する銀合金をETL上にスパッタすることにより形成し ※

※た。これらデバイスの駆動電圧は、おそらくは電子注入効率が比較的低いことが原因で、標準デバイスの駆動電圧よりも高くなるものの、Ge中間層を設けたことにより、デバイス反射率が低下すると共に、コントラストが高くなった。

【0038】

【表5】

表5：標準デバイス及び高コントラストデバイスの構造、層厚及び性能										
デバイスID	アノードITO 厚さ (nm)	HIL CFx 厚さ (nm)	HTL NPB 厚さ (nm)	EML/ETL Alq 厚さ (nm)	中間層 Ge 厚さ (nm)	カソード/ 反射体 厚さ (nm)	駆動 電圧 (V)	輝度 (cd/m ²)	反射率 (%)	コントラスト
401	42	1	75	60	0.0	LiF 0.5/ Al 60	5.4	517	69.0	10
402	42	1	75	60	5.0	Ag:Li 60	6.4	331	31.0	14
403	42	1	75	60	9.5	Ag:Li 60	6.3	252	14.0	24
404	42	1	75	60	15.0	Ag:Li 60	6.6	221	16.0	18

【0039】表2～表5は、OLED構造体に薄い中間層を含めたことによる利点を示している。駆動電圧にほとんど変化はないが、反射率が顕著に低下する結果、コントラストが3倍高くなる。

【0040】

【発明の効果】本発明によるOLEDデバイスは、中間層が含まれていないことを除いて同等な構造を有するデバイスと比較して、周囲光のデバイス反射が顕著に抑えられ

ることによりコントラストが実質的に高くなる点において有利である。また、本発明によるOLEDデバイスは、極めて薄い導電性中間層を有する点においても有利である。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明により製造される各種OLEDデバイス態様の層構造を示す略図である。

【図2】輝度と反射率を中間層の厚さに対してプロット

したグラフである。

【図3】コントラストを中間層の厚さに対してプロット

したグラフである。

【符号の説明】

100…有機発光ダイオード(OLED)デバイス

101…透明基板

102…透明アノード

103…正孔注入層(HIL)

*104…正孔輸送層(HTL)

105…発光層(EML)

106…電子輸送層(ETL)

107…電子注入層(EIL)

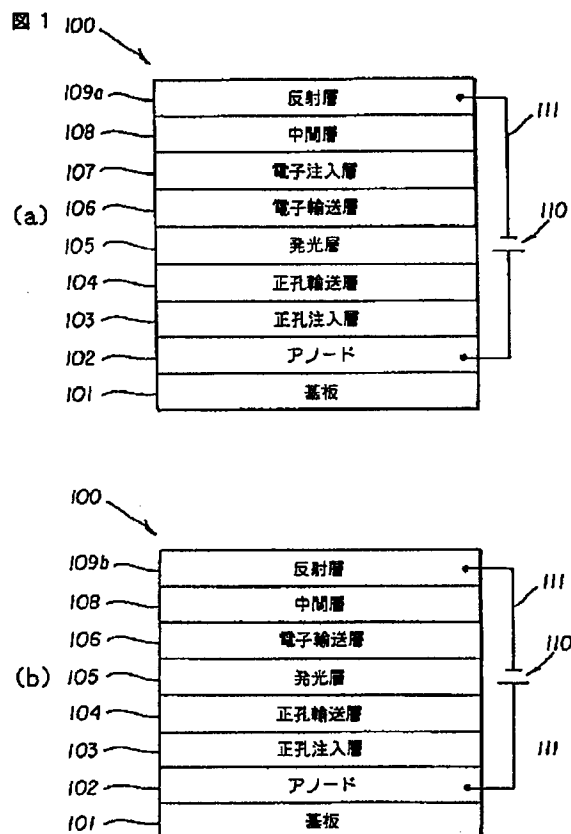
108…中間層

109…反射層

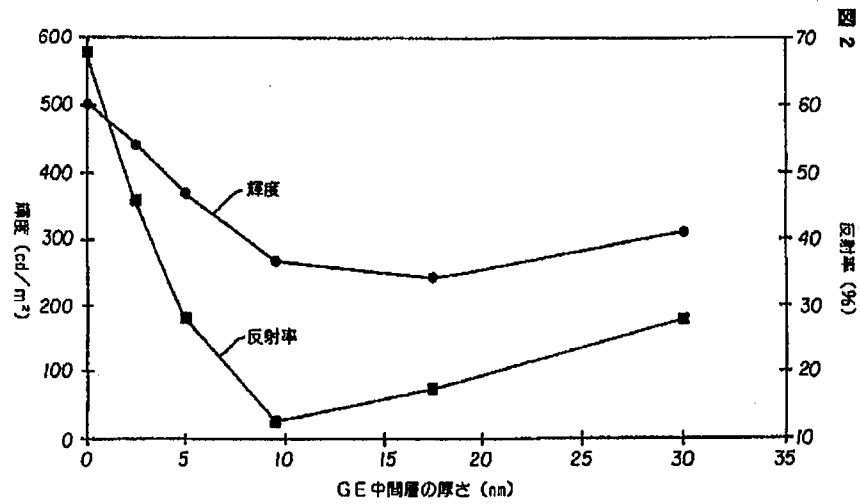
110…電源

*111…導体

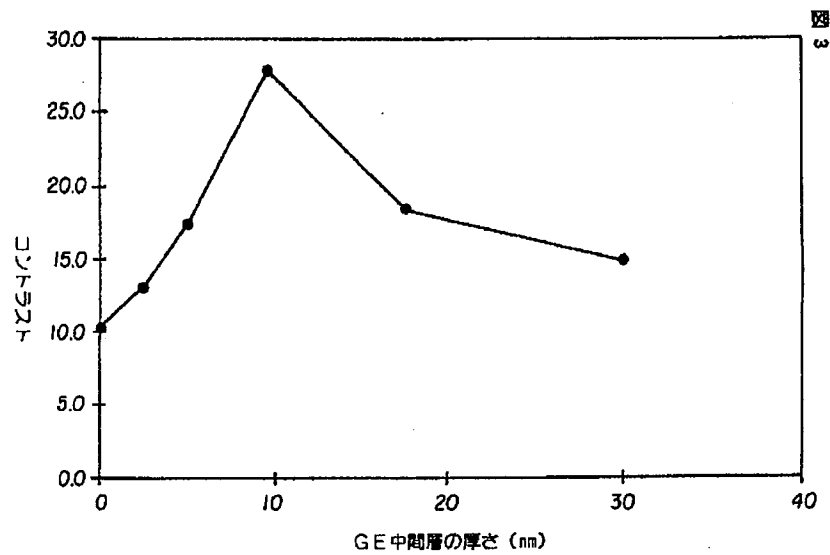
【図1】



【図2】



【図3】



フロントページの続き

(72)発明者 ジョーゼフ クル マダシル
 アメリカ合衆国、ニューヨーク 14621,
 ロチェスター、レスターシャー ロード
 164

Fターム(参考) 3K007 AB17 CB01 CC01 DB03

【公報種別】特許法第17条の2の規定による補正の掲載

【部門区分】第7部門第1区分

【発行日】平成17年9月29日(2005.9.29)

【公開番号】特開2002-343573(P2002-343573A)

【公開日】平成14年11月29日(2002.11.29)

【出願番号】特願2002-132910(P2002-132910)

【国際特許分類第7版】

H 0 5 B 33/22

H 0 5 B 33/10

H 0 5 B 33/14

H 0 5 B 33/26

【F I】

H 0 5 B 33/22 A

H 0 5 B 33/10

H 0 5 B 33/14 A

H 0 5 B 33/26 Z

【手続補正書】

【提出日】平成17年4月27日(2005.4.27)

【手続補正1】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】特許請求の範囲

【補正方法】変更

【補正の内容】

【特許請求の範囲】

【請求項1】

(a) 透明基板と、

(b) 該基板上に設けられた透明導電性材料でできたアノードと、

(c) 該アノード上に設けられた電場発光材料を含有する発光層と、

(d) 該発光層上に設けられた電子輸送層及び該電子輸送層上に設けられた低吸収性極薄電子注入層と、

(e) 該低吸収性極薄電子注入層上に設けられた、半金属、金属、合金又は金属間化合物を含む中間層と、

(f) 該中間層上に設けられた反射性材料層と
を含んで成り、そして

(g) 該中間層の厚さを、該中間層を設けなかった場合の対応デバイスと比較してコントラストが高くなるように選定した

ことを特徴とするコントラストの高い有機発光ダイオードデバイス。

【請求項2】

(a) 透明基板と、

(b) 該基板上に設けられた透明導電性材料でできたアノードと、

(c) 該アノード上に設けられた正孔注入層及び正孔輸送層と、

(d) 該正孔輸送層上に設けられた電場発光材料を含有する発光層と、

(e) 該発光層上に設けられた電子輸送層と、

(f) 該電子輸送層上に設けられた低吸収性極薄電子注入層と、

(g) 該低吸収性極薄電子注入層上に設けられた、半金属、金属、合金又は金属間化合物を含む中間層と、

(h) 該中間層上に設けられた反射性材料層と
を含んで成り、そして

(i) 該中間層の厚さを、該中間層を設けなかった場合の対応デバイスと比較してコントラストが高くなるように選定した

ことを特徴とするコントラストの高い有機発光ダイオードデバイス。

【請求項 3】

(a) 透明基板と、

(b) 該基板上に設けられた透明導電性材料でできたアノードと、

(c) 該基板上に設けられた電場発光材料を含有する発光層と、

(d) 該発光層上に設けられた、半金属、金属、合金又は金属間化合物を含む中間層と、

(e) 該中間層上に設けられた反射性材料層と

を含んで成り、そして

(f) 該反射性材料層と該発光層との間に電子注入関係を提供するために十分に移動する電子注入性ドーパントを該反射性材料層にドーブし、かつ、該中間層の厚さを、該中間層を設けなかった場合の対応デバイスと比較してコントラストが高くなるように選定したことを特徴とするコントラストの高い有機発光ダイオードデバイス。

【請求項 4】

(a) 透明基板と、

(b) 該基板上に設けられた透明導電性材料でできたアノードと、

(c) 該アノード上に設けられた正孔注入層及び正孔輸送層と、

(d) 該正孔輸送層上に設けられた電場発光材料を含有する発光層と、

(e) 該発光層上に設けられた電子輸送層と、

(f) 該電子輸送層上に設けられた、半金属、金属、合金又は金属間化合物を含む中間層と、

(g) 該中間層上に設けられた反射性材料層と

を含んで成り、そして

(h) 該反射性材料層と該発光層との間に電子注入関係を提供するために十分に移動する電子注入性ドーパントを該反射性材料層にドーブし、かつ、該中間層の厚さを、該中間層を設けなかった場合の対応デバイスと比較してコントラストが高くなるように選定したことを特徴とするコントラストの高い有機発光ダイオードデバイス。